

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MENU **SEARCH** **INDEX** **DETAIL**

1/1

**JAPANESE PATENT OFFICE****PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number: 09094925

(43)Date of publication of application: 08.04.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/32
B29C 45/16
B32B 25/08
B62D 29/04
// C08L 23/02
C08L 53/02

(21)Application number: 07251626

(71)Applicant:

MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing: 28.09.1995

(72)Inventor:

KOBAYASHI KYOKO

(54) SUCCESSIVELY INJECTION MOLDED AUTOMOBILE INTERIOR AND EXTERIOR TRIM USING
THERMOPLASTIC ELASTOMER LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate recycling of automobile interior and exterior trims while it is excellent in flaw resistance and light in weight by a method wherein it is formed of a skin layer of polyolefin composition, styrene polymer block, and isoprene polymer block, and a base material layer consisting of a specific resin composition.

SOLUTION: In a skin layer, ultra high molecular weight polyolefin is contained by 15-40wt.% to total weight of low molecular weight or high molecular weight polyolefin, and 10-50 pts.wt. of polyolefin composition of 3.5-8.3dl/g in intrinsic viscosity measured in decalin solvent at 135° C is formed. Further, 90-50 pts.wt. of block copolymer composed of a polymer block of styrene or its derivative, and isoprene polymer block or isoprene and butadiene copolymer block is formed. In that case, it is a polymer or copolymer block of at least 40% in isoprene unit content bonded at 1,2-positions and 3,4-positions to total isoprene unit.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-94925

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	E
B 2 9 C 45/16		9543-4F	B 2 9 C 45/16	
B 3 2 B 25/08			B 3 2 B 25/08	
B 6 2 D 29/04			B 6 2 D 29/04	Z
// C 0 8 L 23/02	LCN		C 0 8 L 23/02	LCN
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-251626

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 小林 恭子

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳原 成

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー積層体を用いた逐次射出成形自動車内外装部品

(57) 【要約】

【課題】 オレフィン系組成物を材料とし、耐傷付性に優れた自動車内外装部品を得る。

【解決手段】 下記成分 (A) および (B) を含む熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層とポリプロピレン樹脂からなる基材層とから構成される逐次射出成形自動車内外装部品。

(A) 超高分子量ポリオレフィン (a) と、低分子量ないし高分子量ポリオレフィン (b) からなり、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が3.5～8.3 dl/g のポリオレフィン組成物10～50重量部； (B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c) と、イソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソブレン単位に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソブレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック (d) とからなるブロック共重合体90～50重量部。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) (A) (a) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が7～40 dl/gの範囲にある超高分子量ポリオレフィンと、(b) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～5 dl/gの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になるポリオレフィン組成物であって、超高分子量ポリオレフィン(a)が、超高分子量ポリオレフィン(a)および低分子量ないし高分子量ポリオレフィン(b)の総重量100重量%に対して15～40重量%の割合で存在し、かつ135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が3.5～8.3 dl/gの範囲にあるポリオレフィン組成物10～50重量部、および

(B) (c) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロックと、(d) イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロックとからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体90～50重量部〔成分(A)および(B)の合計量は100重量部である〕を含む熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層、並びに

〔II〕ポリプロピレン樹脂、または無機フィラーとポリプロピレン樹脂との組成物からなる基材層から構成される逐次射出成形自動車内外装部品。

【請求項2】 熱可塑性エラストマー組成物〔I〕は、成分(A)および(B)の他は、シリコンオイル

(G)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(H)、およびフッ素系ポリマー(I)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を、成分(A)および(B)の合計量100重量部に対して0.01～10重量部含有していることを特徴とする請求項1記載の逐次射出成形自動車内外装部品。

【請求項3】 熱可塑性エラストマー組成物〔I〕は、さらに高級脂肪酸アミド(J)を、成分(A)および(B)の合計量100重量部に対して0.1～10重量部含有していることを特徴とする請求項1または2記載の逐次射出成形自動車内外装部品。

【請求項4】 (III) (A) (a) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が7～40 dl/gの範囲にある超高分子量ポリオレフィンと、(b) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～5 dl/gの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になるポリオレフィン組成物であって、超高分子量ポリオレフィン(a)が、超高分子量ポリオレフィン(a)および低分子量ないし高分子量ポリオレフィン(b)の総重量100重量%に対して15～40重量%の割合で存在し、かつ135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が3.5～8.3 dl/gの範囲にあるポリオレフィン組成物10～50重量部、および

gの範囲にあるポリオレフィン組成物10～50重量部、

(B) (c) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロックと、(d) イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロックとからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体90～25重量部、

(C) (e) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロックと、(f) イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が30%以下である重合体または共重合体ブロック(f1)、またはブタジエン重合体ブロック(f2)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体0～30重量部、

(D) オレフィン系ゴム0～40重量部、

(E) 軟化剤0～40重量部、および

(F) 結晶性ポリオレフィン樹脂とオレフィン系ゴムとを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマー0～50重量部を含む熱可塑性エラストマー組成物であって、前記成分(C)、(D)、(E)および(F)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を含み〔成分(A)、(B)、(C)、(D)、

(E)および(F)の合計量は100重量部である〕、かつ成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)の合計量に対する成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計量の比率が100～40重量%である熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層、並びに〔II〕ポリプロピレン樹脂、または無機フィラーとポリプロピレン樹脂との組成物からなる基材層から構成される逐次射出成形自動車内外装部品。

【請求項5】 熱可塑性エラストマー組成物〔III〕は、さらにシリコンオイル(G)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(H)、およびフッ素系ポリマー(I)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を、成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)の合計量100重量部に対して0.01～10重量部含有していることを特徴とする請求項4記載の逐次射出成形自動車内外装部品。

【請求項6】 熱可塑性エラストマー組成物〔III〕は、さらに高級脂肪酸アミド(J)を、成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)の合計量100重量部に対して0.1～10重量部含有していることを特徴とする請求項4または5記載の逐次射出成形自動車内外装部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車内外装部品に

関する。さらに詳しくは、耐傷付性に優れ、表皮層と基材層の逐次射出成形により得られる自動車内外装部品に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン系材料は、軽量でリサイクルが容易であることから、省エネルギー省資源タイプの材料として自動車部品等に広く使用されている。また近年、地球環境保護の観点から、焼却時に有害なガスの出ないオレフィン系材料が多く使われるようになってきている。

【0003】しかし、従来のオレフィン系材料は、塩化ビニル樹脂に比べて耐傷付性が劣るという欠点があり、自動車部品等に用いる場合には、スプレー塗装やナイフコーターなどにより傷が付かないように表面加工する方法もとられているが、製造工程が煩雑になり、またコストがかかるという問題点もあり、改良が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術に伴う問題点を解決するものであって、オレフィン系組成物を材料とし、耐傷付性に優れ、軽量で、リサイクルが容易で、かつ焼却しても有害なガスを発生しない自動車内外装部品を低コストでしかも容易に提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の逐次射出成形自動車内外装部品は、表皮層と基材層を逐次射出成形することにより得られる。表皮層を構成する第1の熱可塑性エラストマー組成物〔I〕は、

(A) (a) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が7~40 dl/gの範囲にある超高分子量ポリオレフィンと、(b) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~5 dl/gの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になるポリオレフィン組成物であって、超高分子量ポリオレフィン(a)が、超高分子量ポリオレフィン(a)および低分子量ないし高分子量ポリオレフィン(b)の総重量100重量%に対して15~40重量%の割合で存在し、かつ135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が3.5~8.3 dl/gの範囲にあるポリオレフィン組成物10~50重量部、および

(B) (c) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロックと、(d) イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロックとからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体90~50重量部〔成分(A)および(B)の合計量は100重量部である〕を含む熱可塑性エラストマー組成物である。

【0006】また表皮層を構成する第2の熱可塑性エラ

ストマー組成物〔II〕は、

(A) (a) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が7~40 dl/gの範囲にある超高分子量ポリオレフィンと、(b) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~5 dl/gの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になるポリオレフィン組成物であって、超高分子量ポリオレフィン(a)が、超高分子量ポリオレフィン(a)および低分子量ないし高分子量ポリオレフィン(b)の総重量100重量%に対して15~40重量%の割合で存在し、かつ135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が3.5~8.3 dl/gの範囲にあるポリオレフィン組成物10~50重量部、

(B) (c) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロックと、(d) イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロックとからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体90~25重量部、

(C) (e) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロックと、(f) イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソプレン単位含有量が30%以下である重合体または共重合体ブロック(f1)、またはブタジエン重合体ブロック(f2)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体0~30重量部、

(D) オレフィン系ゴム0~40重量部、

(E) 軟化剤0~40重量部、および

(F) 結晶性ポリオレフィン樹脂とオレフィン系ゴムとを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマー0~50重量部を含む熱可塑性エラストマー組成物であって、前記成分(C)、(D)、(E)および(F)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を含み〔成分(A)、(B)、(C)、(D)、

(E)および(F)の合計量は100重量部である〕、かつ成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)の合計量に対する成分(A)、(B)、(C)および(D)の合計量の比率が100~40重量%である熱可塑性エラストマー組成物である。

【0007】本発明に係る表皮層を構成する第1または第2の熱可塑性エラストマー組成物中には、成分

(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)のほかに、必要に応じて、シリコーンオイル(G)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(H)、およびフッ素系ポリマー(I)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を、前記成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)の合計量

100重量部に対して0.01~10重量部配合するこ

とができる。

【0008】また、上記のような本発明に係る表皮層を構成する第1または第2の熱可塑性エラストマー組成物中には、高級脂肪酸アミド (J) を、前記成分 (A)、(B)、(C)、(D)、(E) および (F) の合計量100重量部に対して0.1~10重量部配合することができる。また、基材層はポリプロピレン樹脂、または無機フィラーを含有するポリプロピレン樹脂組成物からなる。

【0009】以下、本発明に係る表皮層を構成する第1および第2の熱可塑性エラストマー組成物について説明する。本発明に係る表皮層を構成する第1の熱可塑性エラストマー組成物 [I] は、ポリオレフィン組成物

(A) と、ブロック共重合体 (B) とからなる。また、本発明に係る表皮層を構成する第2の熱可塑性エラストマー組成物 [II] は、本発明に係る第1の熱可塑性エラストマー組成物 [I] 中に、ポリオレフィン組成物 (A) およびブロック共重合体 (B) のほかに、ブロック共重合体 (C)、オレフィン系ゴム (D)、軟化剤 (E) および熱可塑性エラストマー (F) からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を配合してなる組成物である。

【0010】本発明に係る表皮層を構成する第1または第2の熱可塑性エラストマー組成物中には、成分

(A)、(B)、(C)、(D)、(E) および (F) のほかに、必要に応じて、シリコンオイル (G)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル (H)、およびフッ素系ポリマー (I) からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分、および/または高級脂肪酸アミド (J) を配合することができる。

【0011】《ポリオレフィン組成物 (A)》本発明で用いられるポリオレフィン組成物 (A) は、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が7~40 dl/g、好ましくは7~35 dl/gの範囲にある超高分子量ポリオレフィン (a) と、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~5 dl/g、好ましくは0.1~3 dl/gの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリオレフィン (b) とから実質的になるポリオレフィン組成物であって、超高分子量ポリオレフィン (a) が、超高分子量ポリオレフィン (a) と低分子量ないし高分子量ポリオレフィン (b) の総重量100重量%に対して15~40重量%、好ましくは15~35重量%の割合で存在し、かつ135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が3.5~8.3 dl/g、好ましくは4.0~8.0 dl/gの範囲にある。

【0012】上記のような超高分子量ポリオレフィン (a) は、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重

合体または共重合体からなる。本発明においては、エチレン単独重合体およびエチレンと50モル%以下の他の α -オレフィンとからなる共重合体が望ましい。

【0013】上記ポリオレフィン組成物 (A) 中には、ポリオレフィン組成物 (A) 当たり1~20重量%の液体ないし固体の潤滑油を配合することができる。上記液体潤滑油としては、石油系潤滑油、合成潤滑油などが使用される。石油系潤滑油としては、具体的には流動パラフィン、スピンドル油、冷凍機油、ダイナモ油、タービン油、マシン油、シリンダー油などが使用される。

【0014】合成潤滑油としては、具体的には合成炭化水素油、ポリグリコール油、ポリフェニルエーテル油、エステル油、リン酸エステル油、ポリクロロトリフルオロエチレン油、フルオロエステル油、塩素化ビフェニル油、シリコン油などが使用される。

【0015】上記固体潤滑油としては、具体的には黒鉛、二硫化モリブデンが主に使用されるが、他に窒化ホウ素、二硫化タングステン、酸化鉛、ガラス粉、金属石けんなども使用することができる。固体潤滑油は、単独で使用することができ、また液体潤滑油と組合わせて使用することができ、たとえば粉末、ゾル、ゲル、サスペンソイドなどの形態で固体潤滑油と液体潤滑油をポリオレフィン組成物 (A) に配合することができる。

【0016】上記のポリオレフィン組成物 (A) には、必要に応じて、鉱物油系軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐侯安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤などの添加物を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0017】上記のようなポリオレフィン組成物 (A) は、ポリオレフィン組成物 (A)、ブロック共重合体 (B)、ブロック共重合体 (C)、オレフィン系ゴム (D)、軟化剤 (E) および熱可塑性エラストマー (F) の合計量100重量部に対して10~50重量部、好ましくは15~40重量部の割合で用いられる。ただし、上記成分 (C)、(D)、(E) および (F) は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0018】《ブロック共重合体 (B)》本発明で用いられるブロック共重合体 (B) は、スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c) と、特定のイソプレン重合体または特定のイソプレン・ブタジエン共重合体からなるブロック (d) とからなり、水素添加されていてもよい。

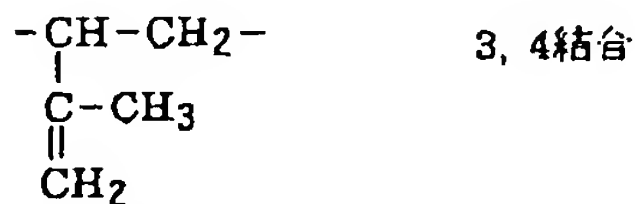
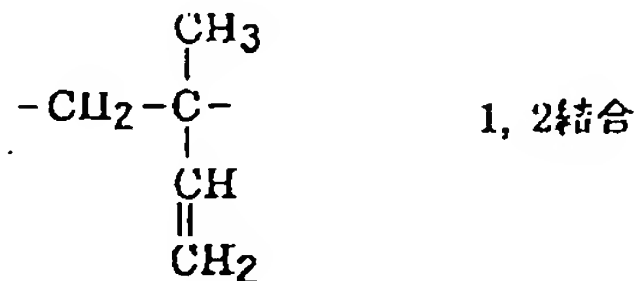
【0019】上記ブロック (c) を構成する重合体成分は、スチレンまたはその誘導体である。スチレンの誘導体としては、具体的には α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル) スチレンなどがある。

げられる。ブロック(c)を構成する重合体成分としては、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0020】上記ブロック(d)を構成する重合体または共重合体は、イソブレン重合体またはイソブレン・ブタジエン共重合体であって、下記に示すイソブレン単位全体に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソブレン単位含有量が40%以上、好ましくは45%以上である。

【0021】

【化1】



【0022】本発明において、全イソブレン単位に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソブレン単位含有量が40%以上であるとき、耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物

【I】、【III】を得ることができる。

【0023】ブロック共重合体(B)におけるスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(c)の割合は、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~45重量%の範囲である。すなわち、上記のイソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロック(d)の割合は、好ましくは95~50重量%、さらに好ましくは90~55重量%の範囲である。

【0024】本発明においては、水素添加されたブロック共重合体(B)が好ましい。水素添加されたブロック共重合体(B)を用いると、耐候性と耐熱性により優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物

【I】、【III】が得られる。

【0025】本発明で用いられるブロック共重合体(B)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)は、好ましくは0.01~30g/10分、さらに好ましくは0.01~10g/10分の範囲にある。メルトフローレートが上記のような範囲にあるブロック共重合体(B)を用いると、耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物【I】、【III】が得られる。

【0026】本発明で用いられるブロック共重合体(B)の形態としては、ブロック(c)-ブロック(d)-ブロック(c)の形態が最も好ましいが、これに限られるものではない。

【0027】このようなブロック共重合体(B)は、たとえば以下のような方法により製造することができる。

(1) アルキルリチウム化合物を開始剤としてスチレンまたはその誘導体、イソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物を逐次重合させる方法。

(2) スチレンまたはその誘導体、次いでイソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物を重合し、これをカップリング剤によりカップリングする方法。

(3) ジリチウム化合物を開始剤としてイソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物、次いでスチレンまたはその誘導体を逐次重合させる方法。

上記ブロック共重合体(B)の製造方法の詳細は、たとえば特開平2-300250号公報に記載されている。

【0028】また、上記のような方法により得られたブロック共重合体(B)に水添処理を行えば、水素添加されたブロック共重合体(B)が得られる。水添されるブロックは、イソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロック(d)である。

【0029】本発明で用いられる第1の熱可塑性エラストマー組成物【I】においては、ブロック共重合体

(B)は、ポリオレフィン組成物(A)およびブロック共重合体(B)の合計量100重量部に対して90~50重量部、好ましくは85~60重量部の割合で用いられる。

【0030】また、本発明で用いられる第2の熱可塑性エラストマー組成物【III】においては、ブロック共重合体(B)は、ポリオレフィン組成物(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(C)、オレフィン系ゴム(D)、軟化剤(E)および熱可塑性エラストマー(F)の合計量100重量部に対して90~25重量部、好ましくは85~30重量部の割合で用いられる。ただし、上記成分(C)、(D)、(E)および(F)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0031】ブロック共重合体(B)を上記のような割合で用いると、耐熱性に優れるとともに耐傷付性および耐摩耗性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物【I】、【III】が得られる。

【0032】《ブロック共重合体(C)》本発明において用いられるブロック共重合体(C)は、スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(e)と、特定のイソブレン重合体または特定のイソブレン・ブタジエン共重合体からなる(f1)、またはブタジエン重合体ブロック(f2)とからなり、水素添加されていてもよい。

【0033】上記ブロック(c)を構成する重合体成分は、スチレンまたはその誘導体である。スチレンの誘導体の具体例としては、上記ブロック共重合体(B)の項で例示した化合物と同じ化合物があげられる。ブロック(e)を構成する重合体成分としては、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0034】上記ブロック (f 1) を構成する重合体または共重合体は、イソブレン重合体またはイソブレン・ブタジエン共重合体であって、全イソブレン単位に対する 1, 2-位および 3, 4-位で結合しているイソブレン単位含有量が 30% 以下、好ましくは 25% 以下である。本発明において、全イソブレン単位に対する 1, 2-位および 3, 4-位で結合しているイソブレン単位含有量が 30% 以下であるとき、良好な外観を有する成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物 [III] を得ることができる。

【0035】本発明で用いられるブロック共重合体 (C) は、ブロック (e) とブロック (f 1) とからなっているいてもよいし、また、ブロック (e) とブタジエン重合体からなるブロック (f 2) とからなっているいてもよい。

【0036】ブロック共重合体 (C) におけるスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (e) の割合は、好ましくは 5~50 重量%、さらに好ましくは 10~45 重量%の範囲である。すなわち、上記のイソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロック (f 1)、またはブタジエン重合体ブロック (f 2) の割合は、好ましくは 95~50 重量%、さらに好ましくは 90~55 重量%の範囲である。

【0037】本発明においては、水素添加されたブロック共重合体 (C) が好ましい。水素添加されたブロック共重合体 (C) を用いると、耐候性と耐熱性により優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物 [II I] が得られる。

【0038】本発明で用いられるブロック共重合体 (C) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、2.16 kg 荷重) は、好ましくは 0.01~100 g/10 分、さらに好ましくは 0.01~50 g/10 分の範囲にある。メルトフローレートが上記のような範囲にあるブロック共重合体 (C) を用いると、耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物 [III] が得られる。

【0039】本発明で用いられるブロック共重合体 (C) のブロック形態としては、ブロック (e) - ブロック (f 1) または (f 2) - ブロック (e) の形態が最も好ましいが、これに限られるものではない。

【0040】このような水素添加されていてもよいブロック共重合体 (C) は、たとえば上述したようなブロック共重合体 (B) の製造方法と同様の方法により製造することができる。なお、水素添加されたブロック共重合体 (C) を調製する際に、水添されるブロックは、イソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロック (f 1)、またはブタジエン重合体ブロック (f 2) である。

【0041】本発明においては、ブロック共重合体 (C) は、ポリオレフィン組成物 (A)、ブロック共重

合体 (B)、ブロック共重合体 (C)、オレフィン系ゴム (D)、軟化剤 (E) および熱可塑性エラストマー

(F) の合計量 100 重量部に対して 0~30 重量部、好ましくは 0~25 重量部、さらに好ましくは 0~20 重量部の割合で用いられる。ただし、上記成分 (C)、

(D)、(E) および (F) は任意成分であるので、これらの成分は 0 重量部となる場合がある。

【0042】ブロック共重合体 (C) を上記のような割合で用いると、耐傷付性、耐摩耗性に優れるとともに、外観に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物 [III] が得られる。

【0043】《オレフィン系ゴム (D)》本発明において用いられるオレフィン系ゴム (D) としては、炭素原子数 2~20 の α -オレフィン含量が 50 モル%以上の無定形ランダムな弾性共重合体があげられる。また、本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、オレフィン系ゴム (D) と、オレフィン系ゴム (D) 以外のゴム、たとえばスチレン・ブタジエンゴム (SBR)、ニトリルゴム (NBR)、天然ゴム (NR)、ブチルゴム (IIR) 等のジエン系ゴム、ポリイソブチンゴムなどとを組合わせて用いることもできる。

【0044】上記の炭素原子数 2~20 の α -オレフィン含量が 50 モル%以上の無定形ランダムな弾性共重合体としては、2 種以上の α -オレフィンからなる α -オレフィン共重合体、2 種以上の α -オレフィンと非共役ジエンとからなる α -オレフィン・非共役ジエン共重合体などがあり、具体的には以下のようなゴムなどがあげられる。

(1) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム

【エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50】

(2) エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

【エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50】

(3) プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム

【プロピレン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50】

(4) ブテン・ α -オレフィン共重合体ゴム

【ブテン/ α -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50】

上記 α -オレフィンとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。

【0045】上記非共役ジエンとしては、具体的にはジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどがあげられる。このような非共役ジエンが共重合している上記 (2) のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムのヨウ素価は 25 以下が好ま

しい。上記(1)～(4)の共重合体ゴムのムーニー粘度〔ML₁₊₁₀(100℃)〕は10～250であり、特に30～150が好ましい。

【0046】本発明においては、オレフィン系ゴム(D)は、ポリオレフィン組成物(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(C)、オレフィン系ゴム(D)、軟化剤(E)および熱可塑性エラストマー(F)の合計量100重量部に対して0～40重量部、好ましくは0～30重量部、さらに好ましくは0～25重量部の割合で用いられる。ただし、上記成分(C)、

(D)、(E)および(F)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0047】オレフィン系ゴム(D)を上記のような割合で用いると、耐傷付性に優れるとともに柔軟性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔II〕が得られる。

【0048】《軟化剤(E)》本発明において用いられる軟化剤(E)としては、通常ゴムに使用される軟化剤が適当であり、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルト、ワセリン等の石油系物質；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油；トール油、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-水酸化ステアリン酸、モンタン酸、オレイン酸、エルカ酸等の脂肪酸またはその金属塩；石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の

エステル系可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエンまたはその変性物あるいは水添物、液状チオコールなどがあげられる。

【0049】本発明においては、軟化剤(E)は、ポリオレフィン組成物(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(C)、オレフィン系ゴム(D)、軟化剤(E)および熱可塑性エラストマー(F)の合計量100重量部に対して0～40重量部、好ましくは0～30重量部、さらに好ましくは0～20重量部の割合で用いられる。ただし、上記成分(C)、(D)、(E)および(F)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0050】軟化剤(E)を上記のような割合で用いると、成形時の流動性に優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。この熱可塑性エラストマー組成物〔II〕からなる成形品は、耐傷付性が良好である。

【0051】《熱可塑性エラストマー(F)》本発明において用いられる熱可塑性エラストマー(F)は、結晶性ポリオレフィン樹脂とオレフィン系ゴムとから構成されている。上記結晶性ポリオレフィン樹脂としては、炭

素原子数2～20の α -オレフィンの単独重合体または共重合体があげられる。

【0052】上記結晶性ポリオレフィン樹脂の具体的な例としては、以下のような重合体または共重合体があげられる。

(1) エチレン単独重合体(製法は、低圧法、高圧法のいずれでもよい)

(2) エチレンと、10モル%以下の他の α -オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体

(3) プロピレン単独重合体

(4) プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(5) プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体

(6) 1-ブテン単独重合体

(7) 1-ブテンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(8) 4-メチル-1-ペンテン単独重合体

(9) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

【0053】上記の α -オレフィンとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。上記の結晶性ポリオレフィン樹脂の中では、プロピレン単独重合体、およびプロピレン含量が50モル%以上のプロピレン・ α -オレフィン共重合体が特に好ましい。

【0054】上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂は単独で、あるいは組合わせて用いることができる。本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂は、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重)が、好ましくは0.01～100g/10分、さらに好ましくは0.3～70g/10分の範囲にある。

【0055】また、結晶性ポリオレフィン樹脂のX線法により求めた結晶化度は、通常5～100%、好ましくは20～80%の範囲にある。熱可塑性エラストマー

(F)を構成する結晶性ポリオレフィン樹脂は、結晶性ポリオレフィン樹脂およびオレフィン系ゴムの合計量100重量部に対して10～90重量部、好ましくは10～80重量部、さらに好ましくは20～70重量部の割合で用いられる。

【0056】結晶性ポリオレフィン樹脂を上記のような割合で配合した熱可塑性エラストマー(F)を用いると、耐傷付性に優れるとともに耐熱性に優れた成形体を提供し得る、成形性に優れた熱可塑性エラストマー組成物〔III〕が得られる。

【0057】上記オレフィン系ゴムとしては、前述のオレフィン系ゴム(D)を用いることができる。オレフィ

ン系ゴムは、熱可塑性エラストマー（F）中において、部分的に架橋された状態、または完全に架橋された状態で存在している。本発明では、オレフィン系ゴムが部分的に架橋された状態にあることが好ましい。

【0058】また、本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、オレフィン系ゴムとオレフィン系ゴム以外のゴムとを組合わせて用いることもできる。このようなオレフィン系ゴム以外のゴムとしては、たとえばスチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）、天然ゴム（NR）、ブチルゴム（IIR）等のジエン系ゴム、ポリイソブチレンゴムなどがあげられる。

【0059】熱可塑性エラストマー（F）においてオレフィン系ゴムは、結晶性ポリオレフィン樹脂およびオレフィン系ゴムの合計量100重量部に対して10～90重量部、好ましくは20～90重量部、さらに好ましくは30～80重量部の割合で用いられる。

【0060】また、オレフィン系ゴムとオレフィン系ゴム以外のゴムとを組合せて用いる場合には、オレフィン系ゴム以外のゴムは、結晶性ポリオレフィン樹脂およびオレフィン系ゴムの合計量100重量部に対して40重量部以下、好ましくは5～20重量部の割合で用いられる。

【0061】オレフィン系ゴムを上記のような割合で配合した熱可塑性エラストマー（F）、またはオレフィン系ゴムおよびオレフィン系ゴム以外のゴムを上記のような割合で配合した熱可塑性エラストマー（F）を用いると、耐傷付性に優れるとともに柔軟性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔III〕が得られる。

【0062】本発明で用いられる熱可塑性エラストマー（F）には、必要に応じて、鉱物油系軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤などの添加物を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0063】本発明で好ましく用いられる熱可塑性エラストマー（F）は、結晶性ポリプロピレン樹脂と、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムまたはエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムとからなり、熱可塑性エラストマー（F）中において、これらの成分が部分架橋された状態で存在し、かつ結晶性ポリプロピレン樹脂とオレフィン系ゴムとの重量配合比（結晶性ポリプロピレン樹脂／オレフィン系ゴム）が70／30～10／90の範囲内にある。

【0064】本発明で好ましく用いられる熱可塑性エラストマー（F）のより具体的な例としては、結晶性ポリプロピレン樹脂60～10重量部と、オレフィン系ゴムとしてエチレン・プロピレン共重合体ゴムまたはエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム40～90重量部〔結晶性ポリプロピレン樹脂およびオレフィン系ゴムの

合計量は100重量部とする〕と、オレフィン系ゴム以外のゴム5～40重量部および／または鉱物油系軟化剤5～100重量部とからなり、オレフィン系ゴムが部分的に架橋されている熱可塑性エラストマーがあげられる。

【0065】本発明で用いられる熱可塑性エラストマー（F）は、結晶性ポリオレフィン樹脂とオレフィン系ゴムとを含有するブレンド物を、有機過酸化物の存在下で動的に熱処理することにより得ることができる。

【0066】上記有機過酸化物としては、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどがあげられる。

【0067】これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレートが好ましく、中でも1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンが最も好ましい。

【0068】本発明においては、有機過酸化物は、結晶性ポリオレフィン樹脂およびオレフィン系ゴムの合計量100重量%に対して0.05～3重量%、好ましくは0.1～1重量%の割合で用いられる。

【0069】本発明においては、上記有機過酸化物による部分架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤；あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパント

リメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルスチアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0070】上記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは取扱い易く、上記の被架橋処理物の主成分である結晶性ポリオレフィン樹脂およびオレフィン系ゴムとの相溶性が良好であり、かつ有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマー(F)が得られる。

【0071】本発明においては、上記のような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の被架橋処理物全体に対して0.1~2重量%、特に0.3~1重量%の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が上記範囲にあると、得られる熱可塑性エラストマー(F)は、架橋助剤および多官能性ビニルモノマーがエラストマー中に未反応のモノマーとして残存することがないため、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じることがなく、しかも流動性に優れている。

【0072】上記の「動的に熱処理する」とは、上記のような各成分を融解状態で混練することをいう。動的な熱処理は、ミキシングロール、インテンシブミキサー(たとえばバンバリーミキサー、ニーダー)、一軸または二軸押出機などの混練装置を用いて行われるが、非開放型の混練装置中で行うことが好ましい。また、動的な熱処理は、窒素等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

【0073】また、混練は、使用する有機ペルオキシドの半減期が1分未満となる温度で行うのが望ましい。混練温度は、通常150~280℃、好ましくは170~240℃であり、混練時間は1~20分間、好ましくは1~5分間である。また、混練の際に加えられる剪断力は、通常、剪断速度で $10 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ 、好ましくは $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲内で決定される。

【0074】上記のようにしてオレフィン系ゴムが部分的に、または完全に架橋された熱可塑性エラストマー(F)を得ることができる。ここに、「部分的に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)が、たとえば10%以上、特に20%以上98%未満である場合をいう。本発明においては、ゲル含量が30%以上であることが好ましい。また、「完全に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)が98%以上100%である場合をいう。上記範囲にある熱可塑性エラストマー(F)を用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物(III)は成形時の流動性が良好であり、機械強度

および耐熱性に優れた成形体を提供することができる。

【0075】〔ゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)の測定法〕熱可塑性エラストマー(F)の試料を約100mg秤量して $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の細片に裁断した後、得られた細片を密閉容器中にて30mlのシクロヘキサンに23℃で48時間浸漬する。次に、この試料を濾紙上に取り出し、室温にて72時間以上恒量になるまで乾燥する。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分(繊維状フィラー、充填剤、顔料等)の重量を減じた値を、「補正された最終重量(Y)」とする。

【0076】一方、試料の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン可溶性成分(たとえば軟化剤)の重量およびポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分(繊維状フィラー、充填剤、顔料等)の重量を減じた値を、「補正された初期重量(X)」とする。ここに、ゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)は、次式により求められる。

【数1】ゲル含量〔重量%〕=〔補正された最終重量(Y)〕÷〔補正された初期重量(X)〕×100

【0077】本発明においては、熱可塑性エラストマー(F)は、上記のポリオレフィン組成物(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(C)、オレフィン系ゴム(D)、軟化剤(E)および熱可塑性エラストマー(F)の合計量100重量部に対して0~50重量部、好ましくは0~40重量部、さらに好ましくは0~30重量部の割合で用いられる。ただし、上記成分(C)、(D)、(E)および(F)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0078】熱可塑性エラストマー(F)を上記のような割合で用いると、耐熱性に優れるとともに耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物(III)が得られる。

【0079】《シリコンオイル(G)、エステル(H)およびフッ素系ポリマー(I)》本発明において必要に応じて用いられるシリコンオイル(G)としては、具体的にはジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、フルオロシリコンオイル、テトラメチルテトラフェニルトリシロキサン、変性シリコン油などがあげられる。中でも、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイルが好ましく用いられる。

【0080】このシリコンオイル(G)の動粘度〔11S K2283、25℃〕は10~30、000cSt、好ましくは50~10、000cSt、さらに好ましくは100~5、000cStの範囲である。

【0081】また、本発明において必要に応じて用いられるエステル(H)は、脂肪族アルコールと、ジカルボン酸または脂肪酸とのエステルである。このようなエステル(H)としては、具体的にはセチルアルコールと酢

酸とのエステル、セチルアルコールとプロピオン酸とのエステル、セチルアルコールと酪酸とのエステル、牛脂アルコールと酢酸とのエステル、牛脂アルコールとプロピオン酸とのエステル、牛脂アルコールと酪酸とのエステル、ステアリルアルコールと酢酸とのエステル、ステアリルアルコールとプロピオン酸とのエステル、ステアリルアルコールと酪酸とのエステル、ジステアリルアルコールとフタル酸とのエステル、グリセリンモノオレート、グリセリンモノステアレート、12-水酸化ステアレート、グリセリントリステアレート、トリメチロールプロパントリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ブチルステアレート、イソブチルステアレート、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、ベヘン酸エステル、カルシウムソープ含有エステル、イソトリデシルステアレート、セチルパルミテート、セチルステアレート、ステアリルステアレート、ベヘニルベヘネート、モンタン酸エチレンブリーコールエステル、モンタン酸グリセリンエステル、モンタン酸ペンタエリスリトールエステル、カルシウム含有モンタン酸エステルなどがあげられる。中でも、ジステアリルアルコールとフタル酸とのエステル、グリセリンモノオレート、グリセリンモノステアレート、ステアリン酸エステル、モンタン酸グリセリンエステルが好ましい。特にジステアリルアルコールとフタル酸とのエステル、グリセリンモノステアレート、モンタン酸グリセリンエステルが好ましい。

【0082】さらに、本発明において必要に応じて用いられるフッ素系ポリマー (I) としては、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド共重合体などがあげられる。これらの中では、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

【0083】本発明においては、上記のシリコーンオイル (G)、エステル (H) およびフッ素系ポリマー

(I) からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分が、ポリオレフィン組成物 (A)、ブロック共重合体 (B)、ブロック共重合体 (C)、オレフィン系ゴム (D)、軟化剤 (E) および熱可塑性エラストマー (F) の合計量100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.01~5重量部の割合で用いられる。ただし、上記成分 (C)、(D)、(E) および (F) は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0084】上記のようなシリコーンオイル (G)、エステル (H) またはフッ素系ポリマー (I) を上記のような割合で用いると、耐傷付性に優れた熱可塑性エラストマー組成物 [I]、[III] を得ることができる。

【0085】《高級脂肪酸アミド (J)》本発明において必要に応じて用いられる高級脂肪酸アミド (J) としては、具体的にはラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂

肪酸アミド；エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ブラシジン酸アミド、エライジン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等のビス脂肪酸アミドなどがあげられる。中でも、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドが好ましい。

【0086】上記のような高級脂肪酸アミド (J) は、ポリオレフィン組成物 (A)、ブロック共重合体 (B)、ブロック共重合体 (C)、オレフィン系ゴム (D)、軟化剤 (E) および熱可塑性エラストマー (F) の合計量100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。ただし、上記成分 (C)、(D)、(E) および (F) は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0087】上記のような高級脂肪酸アミド (J) を上記のような割合で用いると、表面改良効果により、耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物 [I]、[III] が得られる。

【0088】《その他の成分》本発明においては、熱可塑性エラストマー組成物 [I]、[III] 中に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、公知の無機充填剤、耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、金属セッケン、ワックス等の滑剤などの添加剤を添加することができる。

【0089】このような無機充填剤としては、具体的には炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、けいそう土、雲母粉、アスベスト、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、グラファイト、アルミナなどがあげられる。

【0090】また公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤としては、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系安定剤などがあげられる。

【0091】《熱可塑性エラストマー組成物 [III]》本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物 [III] においては、ポリオレフィン組成物 (A)、ブロック共重合体 (B)、ブロック共重合体 (C)、オレフィン系ゴム (D)、軟化剤 (E) および熱可塑性エラストマー (F) の合計量に対する重合体成分、すなわちポリオレフィン組成物 (A)、ブロック共重合体 (B)、ブロック共重合体 (C) およびオレフィン系ゴム (D) の合計量の比率は100~40重量%、好ましくは100~50重量%である。

【0092】《熱可塑性エラストマー組成物 [I]、[III] の調製》本発明に係る表皮層を構成する第1の

熱可塑性エラストマー組成物〔I〕は、ポリオレフィン組成物（A）と、ブロック共重合体（B）とを、上述した割合で配合し、有機過酸化物の不存在下で動的な熱処理を行うことにより調製することができる。

【0093】また本発明に係る表皮層を構成する第2の熱可塑性エラストマー組成物〔III〕は、ポリオレフィン組成物（A）と、ブロック共重合体（B）と、ブロック共重合体（C）、オレフィン系ゴム（D）、軟化剤（E）および熱可塑性エラストマー（F）からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分とを、上述した割合で配合し、有機過酸化物の不存在下で動的な熱処理を行うことにより調製することができる。

【0094】また、本発明で用いる第1および第2の熱可塑性エラストマー組成物〔I〕、〔III〕の調製において、上記の各成分を配合する際に、必要に応じて、シリコンオイル（G）、エステル（H）およびフッ素系ポリマー（I）からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分、および／または高級脂肪酸アミド（J）を配合することができる。

【0095】上記の動的な熱処理の方法としては、熱可塑性エラストマー（F）の調製で上述した動的な熱処理の方法が望ましい。ただし、この動的な熱処理は有機過酸化物の不存在下で行われる。

【0096】《ポリプロピレン樹脂》本発明に係る基材層は、ポリプロピレン樹脂からなるか、または無機フィラーとポリプロピレン樹脂の組成物からなる。ポリプロピレン樹脂の具体的な例としては、以下のような（共）重合体があげられる。

（1）プロピレン単独重合体

（2）プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

（3）プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体

上記の α -オレフィンとしては、具体的にはエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。その中でも、プロピレンの単独重合体あるいはプロピレンを主成分としたプロピレンとエチレンとの共重合体が特に好ましい。

【0097】ポリプロピレン樹脂には必要に応じて無機フィラーを含有させることができる。無機フィラーの例としては、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、けいそう土、雲母粉、アスベスト、ガラス繊維、ガラス球、シラスパルーン、グラファイト等をあげることができる。この中でも特にタルクが好ましく用いられる。

【0098】ポリプロピレン樹脂または無機フィラーとポリプロピレン樹脂とからなる組成物は、1種類でもかまわないし、2種類以上用いてもかまわない。ポリプロピレン樹脂または無機フィラーとポリプロピレン樹脂とからなる組成物のMFR（メルトフローレート：230

℃、2.16kg荷重）は、0.01～100の範囲のものが好ましい。上記のポリプロピレン樹脂には、必要に応じて、鉱物油系軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤などの添加物を本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0099】《逐次射出成形自動車内外装部品》本発明の逐次射出成形自動車内外装部品の具体的な例としては、インストゥルメンタルパネル、ステアリングホイール、ピラーガーニッシュ、エアバッグカバー、ドアグリップ、コンソールボックス、シフトノブ、アシストグリップ、シートアジャスタ、ルーバーガーニッシュ、ガレージオープナー、サンバイザー、バックミラーカバー、ルームミラーカバー、カップホルダー、コインボックス、レジスト、灰皿アッパー、ドアフレームガーニッシュ、ドアトリム、アームレスト、コラムカバー、インナーパネル、ガレージオープナーのハウジング等をあげることができる。

【0100】また、本発明の逐次射出成形自動車外装部品の具体的な例としては、バンパー、バンパーコーナー、フェンダー部品、マッドガード、サイドモール、ガーニッシュ、エアースポイラー等をあげることができる。

【0101】本発明の逐次射出成形自動車内外装部品は基材層および表皮層を逐次射出成形、例えば二色ロータリー成形またはインサート成形等により一体成形することにより得られる。通常は、まず基材層を成形した後、表皮層を成形するが逆の順序でもよい。基材層と表皮層とは後工程の射出成形により、接着剤を使用することなしに、熱融着により接合される。この場合、基材層と表皮層の固着性は優れ、剥離は起こらない。基材層の厚は0.1～50mm、表皮層の厚さは5 μ m～20mmであるのが好ましい

【0102】

【発明の効果】本発明の逐次射出成形自動車内外装部品は、特定の熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層と、ポリプロピレン樹脂またはその組成物からなる基材層とから構成されているので、ポリオレフィン系組成物を材料として用いているにもかかわらず、耐傷付性に優れている。しかも軽量で、リサイクルが容易で、焼却しても有害なガスは発生せず、しかも低コストで容易に製造することができる。

【0103】本発明は上記の組成物において、シリコンオイル、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸のエステル、フッ素系ポリマー、または高級脂肪酸アミドを熱可塑性エラストマー組成物に配合することにより、耐傷付性をさらに改善することができ、特に成分（A）に対して成分（B）の配合割合が多い軟質の表皮層の場合でも優れた耐傷付性が得られる。

【0104】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例における熱可塑性エラストマー組成物の製造に際して用いた原材料を以下に記す。

【ポリオレフィン組成物 (A)】

(A-1) ポリエチレン組成物：135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が14dl/gの超高分子量ポリエチレン25重量%と、135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.7dl/gの低分子量ポリエチレン75重量%とからなるポリエチレン組成物〔135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ：3.9dl/g、密度：0.965g/cm³〕

(A-2) ポリエチレン：135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ：3.7dl/g、密度：0.968g/cm³

【0105】〔ブロック共重合体 (B)〕

(B-1) スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物

- 1) スチレン含有量：20重量%
- 2) 全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量：55%、
- 3) MFR (ASTM D 1238-65T、230℃、2.16kg荷重)：2.0g/10分

〔ブロック共重合体 (C)〕

(C-1) スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物

- 1) スチレン含有量：30重量%
- 2) MFR (ASTM D 1238-65T、230℃、2.16kg荷重)：2.5g/10分

【0106】〔オレフィン系ゴム (D)〕

(D-1) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム

- 1) エチレン含有量：70モル%
- 2) ヨウ素価：14
- 3) ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ\text{C})]$ ：62

〔軟化剤 (E)〕

(E-1) 鉱物油系プロセスオイル：出光興産 (株) 製、PW-380 (商標)

【0107】〔熱可塑性エラストマー (F)〕

(F-1) 以下の方法により製造されたオレフィン系熱可塑性エラストマー：結晶性ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレン〔MFR：13g/10分、X線法により求めた結晶化度：72%〕30重量部と、オレフィン系ゴムとしてエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム〔エチレン含有量：70モル%、ヨウ素価：12、ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ\text{C})]$ ：120〕70重量部とをバンバリーミキサーを用いて、窒素雰囲気中で、180℃で5分間混練した後、得られた混練物をロールに通してシート状にし、シ

ートカッターで裁断して角ペレットを製造した。次いで、この角ペレット100重量部と、1, 3-ビス (4-tert-ブチルフェノキシ)プロピル)ベンゼン0.3重量部と、ジビニルベンゼン0.5重量部とをバンシエルミキサーで攪拌混合した後、得られた混合物をL/D=30、スクリー径50mmの一軸押出機を用いて、窒素雰囲気中で、220℃で押出して熱可塑性エラストマー (F-1) のペレットを製造した。得られた熱可塑性エラストマー (F-1) のゲル含量は86%であった。

【0108】〔シリコーンオイル (G)〕

(G-1) シリコーンオイル：東レシリコーン社製、SH200 (商標)

〔エステル (H)〕

(H-1) ジステアリルフタレート

〔フッ素系ポリマー (I)〕

(I-1) ポリビニリデンフルオライド樹脂：クレハ社製、KFポリマー W-1000 (商標)

〔高級脂肪酸アミド (J)〕

(J-1) エルカ酸アミド

(J-2) オレイン酸アミド

(J-3) エチレンビスオレイン酸アミド

【0109】実施例1

ポリエチレン組成物 (A-1) のペレット40重量部と、ブロック共重合体 (B-1) のペレット60重量部とを充分混合した後、L/D=30、スクリー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押出して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。

【0110】次いで、このペレットおよびプロピレンホモポリマー〔MFR：15g/10分 (230℃)〕のペレットから2色ロータリー射出成形物〔(株)名機製作所製 M-700AII-VR2-2CJ (商標)〕にて逐次成形し、基材層 (ポリプロピレン) と表皮層 (熱可塑性エラストマー組成物) とから構成される成形体を得た。この成形体の基材層の厚みは3mm、表皮層の厚みは2mmであった。得られた成形体の表皮層の耐傷付性を以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0111】表皮層の平滑な部分にフェルト布を置き、さらにその上に200g/cm²の圧力が掛かるように重りを載せて表皮層上を100回往復させ、その往復操作後の表面状態をもって耐傷付性の評価を行った。

(耐傷付き性の5段階評価)

- A：傷が殆ど目立たない
B：傷がやや目立つ
C：傷が目立つ
D：傷がかなり目立つ
E：表面が白化した

【0112】実施例2

実施例1において、ポリエチレン組成物 (A-1) とス

チレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ15重量部、85重量部とした以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0113】実施例3

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ30重量部、40重量部とし、さらに熱可塑性エラストマー組成物(F-1)30重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0114】実施例4

ポリエチレン組成物(A-1)30重量部と、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)40重量部と、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(C-1)10重量部と、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(D-1)10重量部と、鉱物油系プロセスオイル(E-1)10重量部とをバンバリーミキサーを用いて、窒素雰囲気中、180℃で5分間混練した後、得られる混練物をロールに通してシート状にし、シートカッターで裁断して角ペレットを製造した。

【0115】次いで、この角ペレットをL/D=30、スクリー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押出して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。さらに、この熱可塑性エラストマー組成物のペレットから、実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0116】実施例5

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)25重量部、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)75重量部、さらにシリコーンオイル(G-1)3重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0117】実施例6

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)25重量部、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)75重量部、さらにジステアシルフタレート(H-1)1重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0118】実施例7

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)25重量部、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)75重量部、さらにポリビニリデンフルオライド樹脂(I-1)5重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0119】実施例8

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)25重量部、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)75重量部、さらにエルカ酸アミド(J-1)3重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0120】実施例9

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)25重量部、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)75重量部、さらにオレイン酸アミド(J-2)3重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0121】実施例10

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)25重量部、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)75重量部、さらにエチレンビスオレイン酸アミド(J-3)3重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0122】比較例1

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ15重量部、0重量部とし、さらにスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(C-1)85重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0123】比較例2

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ5重量部、95重量部とした以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0124】比較例3

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ15重量部、15重量部とし、さらにスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(C-1)70重量部を配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0125】比較例4

熱可塑性エラストマー(F-1)のペレット100重量部から、実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0126】比較例5

熱可塑性エラストマー(F-1)のペレット100重量部とエルカ酸アミド(J-1)3重量部を実施例1と同様に二軸押出機を用いて押出し、熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。さらに、実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

*

表1

	熱可塑性エラストマー組成物の組成													耐傷付性
	A-1	A-2	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1	G-1	H-1	I-1	J-1	J-2	J-3	
実施例1	40	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A
2	15	—	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B
3	30	—	40	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	B
4	30	—	40	10	10	10	—	—	—	—	—	—	—	B
5	25	—	75	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	A
6	25	—	75	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	A
7	25	—	75	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	A
8	25	—	75	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	A
9	25	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	A
10	25	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	A
比較例1	15	—	—	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D
2	5	—	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D
3	15	—	15	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C
4	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	E
5	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	3	—	—	D
6	—	15	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C
7	—	25	75	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	B

【手続補正書】

【提出日】平成7年10月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】《ブロック共重合体(C)》本発明におい

*【0127】比較例6

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)の代わりにポリエチレン(A-2)を用い、ポリエチレン(A-2)とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ15重量部、85重量部とした以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1と同様にして2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

10 【0128】比較例7

実施例1において、ポリエチレン組成物(A-1)の代わりにポリエチレン(A-2)を用い、ポリエチレン(A-2)25重量部、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)75重量部、さらにシリコンオイル(G-1)3重量部配合した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに2層成形体を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0129】

【表1】

て用いられるブロック共重合体(C)は、スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(c)と、特定のイソブレン重合体または特定のイソブレン・ブタジエン共重合体からなるブロック(f1)、あるいはブタジエン重合体ブロック(f2)とからなり、水素添加されていてもよい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁹
G 0 8 L 53/02

識別記号
L L Y

序内整理番号

F I
C O 8 L 53/02

技術表示箇所

L L Y